(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 00/76559 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: A61L 15/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04578

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Mai 2000 (19.05.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 26 431.7

10. Juni 1999 (10.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT,

Friedrich [DE/DE]; Hünfelderstrasse 20, D-60386 Frankfurt (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). HERFERT, Norbert [DE/DE]; Obergasse 59a, D-63674 Altenstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, JP, MX, PL, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ABSORBENT MIXTURE

(54) Bezeichnung: ABSORBIERENDE MISCHUNG

(57) Abstract: The invention relates to an absorbent mixture that contains (a) an organic iodine compound and (b) a hydrogel-forming polymer, the share of the iodine compound being 0.001 to 5 wt.- % of the hydrogel-forming polymer. The invention also relates to the use of said mixture in incontinence products and to incontinence articles containing said mixture.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine absorbierende Mischung, enthaltend (a) eine organische Iodverbindung und (b) ein hydrogel-formendes Polymer, wobei der Anteil der Iodverbindung 0,001 bis 5 Gew.-% des hydrogel-formenden Polymers beträgt, sowie die Verwendung dieser Mischung in Inkontinenzartikeln und sie enthaltende Inkontinenzartikel.



Absorbierende Mischung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine absorbierende Mischung, enthaltend

(a) eine organische Iodverbindung und

10

(b) ein hydrogel-formendes Polymer,

wobei der Anteil der Jodverbindung 0,001 bis 5 Gew. % des hydrogel-formenden Polymers beträgt sowie die Verwendung dieser

- 15 Mischung in Inkontinenzartikeln für Erwachsene und Babys sowie sie enthaltende Inkontinenzartikel. Weiterhin betrifft sie die Verwendung von organischen Iodverbindungen in Inkontinenzartikeln.
- 20 Windeldermatitis ist eine häufige Erscheinungsform der Hautirritation oder -entzündung von Körperstellen, die normalerweise durch das Tragen von Windel bedeckt sind. Insbesonders stellt Windeldermatitis ein ernsthaftes Problem bei Erwachsenen-Inkontinenz dar. Es ist allgemein akzeptiert, daß es sich bei der Win-
- 25 del-Dermatitis um eine Kontakt-Dermatitis handelt, die durch langandauernden Kontakt der Haut mit Urin und/oder Fäkalien entsteht. Bis heute sind die genauen Komponenten in Urin und Fäkalien, welche für das Auftreten der Windeldermatitis verantwortlich sind, in ihrer Gesamtheit noch nicht vollständig bekannt. Es
- 30 kann jedoch davon ausgegangen werden, daß Ammoniak, Bakterien, Pilze, Feuchtigkeit sowie der Haut-pH eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von Windel-Dermatitis spielen. Neben der Haut-irritation oder -entzündung führt der langandauernde Kontakt der Haut mit Urin und Fäkalien auch zur Ausbildung von üblen
- 35 Gerüchen, welche insbesondere von Inkontinenz-Artikel tragenden Erwachsenen als äußerst unangenehm empfunden werden.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, diese beiden Probleme zu lösen.

40

So wurde zum einen versucht, den Geruch mit Duftstoffen zu überdecken, wie in der JP-A-O 605 1843 beschrieben, und zum anderen durch Zeolithe zu binden, wie in der WO 95/26207 beschrieben. Derartige Maßnahmen verringern zwar die Wahrnehmung unangenehmer 45 Gerüche, nicht jedoch das Entstehen von Hautirritationen und -entzündungen.

Hautirritationen treten gehäuft auf, wenn der natürliche Säureschutzmantel der Haut zerstört wird. Dies geschieht durch Erhöhung des pH-Wert beispielsweise durch die Zersetzung des Harnstoffs durch Urease zu Ammoniak.

Die EP-A 0 739 635 lehrt daher Natriumtetraborat enthaltende Hydrogele, die als Ureasehemmer wirken.

Ferner gibt es zahlreiche Versuche, durch Puffersubstanzen oder 10 entsprechend Säuregruppen tragenden Materialien bei unterschiedlichsten Windelteilen einen hautneutralen pH-Wert zu erzielen. Die EP-A-0 316 518 lehrt Hydrogele die bei Benetzung mit Wasser ein pH-Wert von 5,2 bis 5,5 haben. Ferner wird ionenaustauschende modifizierte Cellulose in der EP-A-0 202 126 als Abdeckungs-

- 15 schicht und in der EP A-0 202 127 als Kernmaterial beschrieben. Allen diesen Lösungsansätzen ist gemein, daß die Entstehung der hautirritierenden Komponenten nicht verhindert wird, und die Wirkung bei längeren Kontaktzeiten nachläßt.
- 20 Die EP-A-0 837 077, EP-A-0 839 841 und WO 92/06694 beschreiben die Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen, wie Cetylpyridiniumchlorid oder Didecyldimethylammoniumcarbonat als mikrobiozide Zusatzstoffe für das Hydrogel. Nachteilig ist jedoch, daß diese Verbindungen ihrerseits selbst wenig hautverträglich sind und zu allergischen Reaktionen führen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher eine absorbierende Mischung als Aufgabe zugrunde, die bei der Verwendung in Artikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten nicht die obengenannten Nach-

30 teile aufweist.

Demgemäß wurden die obengenannten absorbierenden Mischungen, ihre Verwendung in Inkontinenzartikeln, sowie Inkontinenzartikeln enthaltend die erfindungsgemäßen Mischungen gefunden.

35

Unter absorbierender Mischung ist eine Mischung zu verstehen, die ein hydrogel-formendes Polymer als Hauptbestandteil enthält.

Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Mischung aus einer organischen Iodverbindung, dem hydrogel-formenden Polymer und gegebe40 nenfalls für Hydrogel üblichen Zusatzstoffen.

Organische Iodverbindungen (a) sind Verbindungen, die Iod kovalent oder komplex gebunden enthalten. Derartige Verbindungen spalten Iod bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten relativ 45 leicht ab.

Organische Iodverbindungen, die Iod komplex gebunden enthalten, sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon-Iod-Komplex sowie Stärke-Iod-Komplexe.

5 Besonders bevorzugt werden kovalente Iodverbindungen insbesondere 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat und 4-Methylphenyldiiodomethyl-sulfon.

Der Anteil der organischen Iodverbindung bezogen auf das Gesamt-10 gewicht der absorbierenden Mischung beträgt 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

Hydrogel-formende Polymere (b) sind vernetzte Polymere mit Säuregruppen, die überwiegend in Form ihrer Salze, in der Regel

15 Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten zu Gelen auf.

Bevorzugt sind Polymere (b), die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von Säurengruppen tragenden monoethylenisch 20 ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.

Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise mono-25 ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₂₅-Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon-30 oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 35 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen
40 dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätz45 liche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die keine Säuregruppe tragen, aber mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die

Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von ${f 5}$ gesättigten ${f C}_1$ - bis ${f C}_4$ -Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, z.B. Ester aus einwertigen C_1 - bis C_{18} -Alkoholen und Acrylsäure, 10 Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid 15 und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_N) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkyl-

Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem

25 Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 10 Gew.-% zugesetzt.

20 substituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus Säuregruppen tragenden 30 monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0 - 40 Gew.-% bezogen auf ihr Gesamtgewicht keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere (b) aus monoethylenisch ungesättigten $C_3 \cdot C_{12} \cdot Carbonsäuren$ und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 50 - 100 % als Alkali- oder 40 Ammoniumsalze vorliegen.

35

Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Poly-45 ethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylol-

harnstoff.

WO 00/76559 PCT/EP00/04578

5 propantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus 5 Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 10 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykol-dimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 15 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykol-dimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid

20 an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinyl-

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und 25 mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. 30 Verwendung finden können z.B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylam-35 moniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in 40 quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkylmethacrylate, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden 45 vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt.

Weiterhin kann z.B. auch Glycidyl (meth) acrylat eingesetzt werden.

Die Vernetzer sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-% vorhanden.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initia5 tor ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch
Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare,
wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings
auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch
Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photo-

- 10 initiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von
- 15 wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis
- 20 verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat,
- 25 tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethyl-hexyl)-peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxi-dicarbonat, Dimyristil-peroxidicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-tri-methylhexanoat, Acetylcy-
- 30 clohexyl-sulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(N,N'-dibis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)iso-
- 35 butyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydro-chlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

40

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sor-

45 bose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 3·10⁻⁶ bis 1 Mol-% der reduzierenden 5 Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator so-10 genannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, 15 Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 20 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl) maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoesäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photo-25 initiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die 30 Polymerisation der obengenannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 200°C erfolgen.

Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und 40 Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäure-

45 ester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether,

Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Polyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polyglycidylether, Polyglycidylethe

- 5 bindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylen-
- 10 carbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylamino-
- 15 ethyl (meth) acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Weitere geeignete Vernetzer zur Nachvernetzung sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszu-

- 20 bilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wäßrigen polymerisierbaren Lösung zugesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind,
- 25 ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4 000 000.

Die Vernetzer werden den Säuregruppe tragenden Polymeren oder Salzen in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers zuge-

setzt.

Die vernetzten Polymere (b) werden in der erfindungsgemäßen Mischung vorzugsweise neutralisiert eingesetzt. Die Neutralisation kann jedoch auch nur teilweise erfolgt sein. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100 % insbesondere 50 bis

40 100 %. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage:

Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbona-

ten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus sind prim., sec. und tert. Aminen einsetzbar.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können 5 alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden, wie sie z.B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998 erläutert sind.

10 Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung als sogenannte Gel-Polymerisation. Dabei werden 10 bis 70 gew.-%ige wäßrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Propfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer 20 Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Quali-25 tätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Geeignete Polymere (b) sind ferner Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeignete Pfropfgrundlage, vernetzte, Säuregruppen-tragende Cellulose- oder Stärkeether und -ester, vernetzte Carboxymethylcellulose, oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte mit Säuregruppen, wie beispielsweise Alginate und Carrageenane.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen
35 Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und
Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel

$$R^{1}$$
 O CH_{2} CH O R^{2}

45

40

worin

. .. .

 \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,

X Wasserstoff oder Methyl und

5

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

 $\rm R^1$ und $\rm R^2$ bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C1-C4)-Alkyl, (C2-C6)-Alkenyl oder Phenyl.

10

Bevorzugt werden hydrogel-formende Polymere (b), die oberflächennachvernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikeln geschehen.

15

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere (b) unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermisch-

20 bare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- 25 Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
 - Alkoxysilylverbindungen,

30

- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- 35 Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht Mw von 200-10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,

- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,

PCT/EP00/04578

- 5 Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen
 wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4,

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammonium-dihydro-15 genphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-0xazo-20 lidinon, die sowohl mit Carboxylgruppen unter Vernetzung reagieren können.

Das Aufbringen der Vernetzerlösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktions25 mischern oder Misch- und Trocknungsanlagen. Nach Aufsprühen der Vernetzerlösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 30 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Träger-

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Partikeloberfläche Polymere (b) durch Ausbildung von Komplexen modifiziert. Die Bildung der Kom40 plexe auf der äußeren Schale der Hydrogel-Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen, wobei die Metall-Kationen mit den Säuregruppen des Polymers unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Sc³⁺, Ti⁴⁺, Mn²⁺, Fe^{2+/3+}, Co²⁺, Ni²⁺, Cu^{+/2+}, Zn²⁺, Y³⁺, Zr⁴⁺, Ag⁺, La³⁺, Ce⁴⁺, Hf⁴⁺, und Au^{+/3+}, bevorzugte Metall-Kationen sind Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ und La³⁺, und besonders bevorzugte Metall-Kationen

sind Al³⁺, Ti⁴⁺ und Zr⁴⁺. Von den genannten Metall-Kationen sind alle Salze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Als Lösungsmittel für die Salze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

Das Aufsprühen der Salz-Lösung auf die Partikel des hydrogel-for10 menden Polymers kann sowohl vor als auch nach der Oberflächennachvernetzung der Partikel erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt das Aufsprühen der Salzlösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzerlösung, wobei beide
Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen
15 aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Salzlösung vereint über
eine Düse aufgesprüht werden können.

Das Einbringen der organischen Iodverbindung in die absorbierende Mischung kann bereits während der Herstellung des Polymers (b)

20 erfolgen. So kann sie vor, während oder nach der Polymerisation zugesetzt werden. Flüssige Iodverbindungen werden bevorzugt gemeinsam mit der Oberflächennachvernetzungslösung aufgebracht. Bevorzugt wird die Iodverbindung gegebenenfalls als Lösung nach dem Oberflächennachvernetzungsschritt aufgebracht beispielsweise mittels einer Düse aufgesprüht. Ebenfalls bevorzugt werden organische Iodverbindung insbesondere als Feststoff direkt mit dem Pulver des hydrogel-formenden Polymers vermischt.

Das resultierende hydrogel-formende Polymer enthält die
30 organische Iodverbindung je nach Zeitpunkt der Zugabe gleichmäßig
verteilt oder verstärkt an seiner Oberfläche. Besonders bevorzugt
wird Hydrogel, dessen Oberfläche mit der organischen Iodverbindung behandelt wurde.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die absorbierende Mischung Phenoxyethanol als Zusatzstoff. Die Konzentration des Phenoxyethanols beträgt 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der absorbierenden Mischung. Das 40 Phenoxyethanol kann ähnlich wie die Iodverbindung eingebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Borate, vorzugsweise Natriumtetraborat und/oder Borsäure der Mischung in 45 Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-%

PCT/EP00/04578

bezogen auf das Gesamtgemisch der absorbierenden Mischung zugesetzt.

Bevorzugt werden absorbierende Mischungen, deren pH-Wert von 3 5 und 7, bevorzugt von 4 bis 6 und insbesondere von 4,5 bis 6 beträgt.

Optional kann noch eine weitere Modifizierung der Partikel aus Polymer (b) durch Zumischung feinteiliger anorganischer Fest-

- 10 stoffe, wie zum Beispiel Silica, Bentonite, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(II)oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächennachbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders bevorzugt ist die Zumischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4
- 15 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50 450 m²/g. Die Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenmodifizierung durch Vernetzung /Komplexbildung, kann aber auch vor oder während diesen Oberflächenmodifizierungen durchgeführt werden.

20

Die erfindungsgemäßen absorbierenden Mischungen zeigen gut fungizide und bakterizide Eigenschaften. Die enthaltenden Inkontinenzartikel zeigen eine gute Hautverträglichkeit.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der obengenannten organischen Iodverbindungen in Inkontinenzartikeln.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Inkontinenzartikel, umfassend

30

- (A) eine oberen flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- 35 (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
 - (C1) 30 100 Gew.-% der erfindungsgemäßen absorbierenden Mischung
- 40 (C2) 0 70 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
 - (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) sich befindende Tissueschicht und
- 45 (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

Unter Inkontinenzartikel sind dabei sowohl Inkontinenzeinlagen und Inkontinenzhosen für Erwachsene als auch Windeln für Babys zu verstehen.

5 Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material sind übliche synthetische und halbsynthetische Fasern oder Filme wie Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürliche Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien, sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie Polyacrylate verbunden. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel 15 aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen.

Der Kern (C) enthält neben der erfindungsgemäßen Mischung (C1) hydrophiles Fasermaterial (C2). Unter hydrophiles ist zu verstehen, daß sich wässrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verzeilen. Für gewöhnlich ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1 - 200 μm, bevorzugt 10 - 10 μm. Darüberhinaus haben die Fasern eine Mindestlänge von 1 mm.

Der Anteil des hydrophilen Fasermaterials bezogen auf die Gesamtmenge des Kern beträgt bevorzugt 20 - 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 - 70 Gew.-%.

Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-O 316 518 und EP-A-O 202 127 beschrieben.

35 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beschreibung der Testmethoden:

Messung des pH-Wertes:

40

100 ml 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung wird in einem 150 ml-Becherglas mit Hilfe eines Magnetrührers mit moderater Geschwindigkeit gerührt, ohne daß Luft in die Lösung eingezogen wird. Zu dieser Lösung werden 0,5 ± 0,001 g absorbierende Mischung gegeben und 45 10 Minuten lang gerührt. Nach 10 Minuten wird der pH-Wert der

Lösung mit Hilfe einer pH-Glaselektrode gemessen, wobei der Wert

erst dann abgelesen wird, wenn er stabil ist, frühestens jedoch nach 1 Minute.

15

Bestimmung der mikrobiziden Wirksamkeit:

5

1 g absorbierende Mischung wird mit 100 ml synthetischer Harnersatzlösung vermischt und mit 0,1 ml Keimlösung (ca. 1 - 5 x 108 KBE pro ml Keimsuspension) versetzt. Die synthetische Harnersatzlösung enthält auf 1000 ml entsalztes Wasser 0,64 g CaCl₂, 1,14 g 10 MgSO₄ x 7 H₂O, 8,20 g NaCl und 20,0 g Harnstoff. Die kontaminierte Prüflösung wird bei 37 °C unter Schütteln bei 100 Upm im Wasserbad inkubiert. Zum Zeitpunkt 0 Minuten, nach 6 und 23 Stunden werden 10 ml kontaminierte Prüflösung mit 90 ml Caso-Bouillon und Inaktivierungssubstanzen vermischt. Von der Inaktivierungs-Bouillon wird 1 ml mit Caso-Agar vermischt und 0,1 ml Inaktivierungsbouillon auf Caso-Agar + HLT ausgespatelt.

Beispiel 1

- 20 In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3600 g entsalztes Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgt die Zugabe von 7,5 g Tetraallyloxyethan und 1,7 g 4-Methylphenyldiodomethylsulfon. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die
- 25 Initiatoren, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisamidino-propandihy-drochlorid, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren ste-
- 30 hengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 92 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert und durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt. Das Gel wird dann getrocknet, gemahlen und auf
- 35 eine Korngrößenverteilung von 100 850 μm abgesiebt. 1 kg dieses getrockneten Hydrogels wird in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung bestehend aus 25 g entsalztem Wasser, 40 g Methanol und 20 g einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Adduktes (RETEN 204 LS der Fa. Hercules) besprüht
- 40 und anschließend für 60 Minuten bei 140 °C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes wurde bestimmt (Tabelle 1):
- Tabelle 1: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml 45 Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

1	6

	Bakterien-	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	bzw. Pilz-				
	Stamm				
	Escherichia	3.8×10^{5}	4.2×10^{5}	< 10	< 10
_	coli				
5	Pseodomonas	2.5×10^{5}	2.8×10^{5}	< 10	< 10
	aeruginosa				
	Staphylococ	5.5×10^{5}	$5,2 \times 10^{5}$	< 10	< 10
	cus aureus				
	Candida	4.2×10^{5}	4.3×10^{5}	1.5×10^{2}	< 10
	albicans				

10

Beispiel 2

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3500 g 15 entsalztes Wasser und 1500 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgt die Zugabe von 4,5 g Methylenbisacrylamid. Bei einer Temperatur von 2 °C werden die Initiatoren, bestehend aus 2,0 g 2,2'-Azobisamidino-propandihydrochlorid, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, 4,4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser so-20 wie 0,8 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 98 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mecha-25 nisch zerkleinert und durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Das Gel wird dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 - 850 μm abgesiebt. 600 g dieses getrockneten Hydrogels wird in einem Petterson & Kelly-Mischer mit einer Lösung bestehend aus 0,2 g 30 Ethylenglykoldiglycidylether, 0,8 g 4-Methylphenyldiiodomethylsulfon, 3,0 g Phenoxyethanol, 22,5 g iso-Propanol und 22,5 g entsalztem Wasser besprüht und anschließend für 45 Minuten bei 120 °C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes wurde bestimmt (Tabelle 2).

35

40

17

Tabelle 2: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

5	Bakterien-	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	bzw. Pilz-				
	Stamm				
	Escherichia	8.2×10^{5}	9.0×10^{5}	< 10	< 10
	coli				
	Pseodomonas	7.5×10^{5}	6.8×10^{5}	< 10	< 10
10	aeruginosa				
	Staphylococ	9.2×10^{5}	7.2×10^{5}	< 10	< 10
	cus aureus				
	Candida	6.4×10^{5}	$5,9 \times 10^5$	34	< 10
	albicans				

15 Beispiel 3

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 1 werden 14340 g entsalztes Wasser und 30 g Pentaerythritoltriallylether 20 als Copolymerisationsvernetzer vorgelegt, 5170 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Überschäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3 - 5 °C abkühlt. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initiatoren, 6,0 g 25 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 60 g entsalztem Wasser, 12 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 450 g entsalztem Wasser, sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch ein-30 setzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85 °C ansteigt, ein Gel entsteht. Dieses wird anschließend in einen Kneter überführt, mit 16 g 4-Methylphenyl-diiodomethylsulfon und 180 g Natriumtetraborat versetzt, homogen verknetet, zerkleinert, im Luftstrom bei 170 °C getrocknet, gemahlen und ge-35 siebt. 1 kg dieses Produktes wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g Polyglycerinpolyglycidylether (Denacol EX-512 von Nagase Chemicals Ltd.), 0,3 g Zitronensäure, 60 g entsalztes Wasser und 40 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 40 Minuten lang bei 150 °C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit 40 des vorliegend beschriebenen Produktes, welches ein pH-Wert von

6,0 aufweist, wurde bestimmt (Tabelle 3).

18

Tabelle 3: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

5	Bakterien- bzw. Pilz- Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
		2 6 105	2 5 105	1 10	. 10
	Escherichia	$3,6 \times 10^{5}$	3.5×10^5	< 10	< 10
	coli				
	Pseodomonas	2.9×10^{5}	2.8×10^{5}	< 10	< 10
	aeruginosa				
10	Staphylococ	5.8×10^{5}	6.2×10^{5}	< 10	< 10
	cus aureus				
	Candida	3.7×10^{5}	4.1×10^{5}	5.1×10^{2}	< 10
	albicans				

Vergleichsbeispiel 1

15

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird der Monomerlösung kein 4-Methylphenyl-diiodomethylsulfon zugesetzt. Die mikrobizide Wirksamkeit des Produktes wurde bestimmt (Tabelle V1)

20 Tabelle V1: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

0.5	Bakterien- bzw. Pilz- Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
25	Escherichia coli	6,9 x 10 ⁵	8,4 x 10 ⁵	> 10 ⁶	> 106
	Pseodomonas aeruginosa	7.4×10^5	> 106	> 106	> 106
	Staphylococ	6.0×10^{5}	9,2 x10 ⁶	> 106	> 106
30	cus aureus				
50	Candida albicans	5.7×10^5	$8,1 \times 10^5$	> 106	> 106

Die nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen Hydrogele zeichnen sich im Gegensatz zu dem im Vergleichsbeispiel erhaltenen Hydrogel durch hervorragende mikrobizide Wirksamkeit aus und sind deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z. B. Baby- und Erwachsenenwindeln.

40

Beispiel 4

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3600 g entsalztes Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgt die Zugabe von 7,5 g Tetraallyloxyethan und 1,4 g 3-Iod-2-propynylbutylcarbamat. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initia-

toren, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisamidino-propandihydrochlorid, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und ver-5 rührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 92 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert und durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,5 10 eingestellt. Das Gel wird dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 - 850 μm abgesiebt. 1 kg dieses getrockneten Hydrogels wird in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung bestehend aus 25 g entsalztem Wasser, 40 g Methanol und 20 g einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyamidoamin-15 Epichlorhydrin-Adduktes (RETEN 204 LS der Fa. Hercules) besprüht und anschließend für 60 Minuten bei 140 °C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes wurde bestimmt (Tabelle 4).

20 Tabelle 4: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

	Bakterien-	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	bzw. Pilz-				
25	Stamm				
23	Escherichia	6.9×10^{5}	6.0×10^{5}	< 10	< 10
	coli				*
	Pseodomonas	7.5×10^{5}	4.3×10^{5}	< 10	< 10
	aeruginosa				
	Staphylococ	5.2×10^{5}	5.8×10^{5}	< 10	< 10
30	cus aureus				
	Candida	3.5×10^{5}	3.2×10^{5}	2.9×10^{2}	< 10
	albicans				

Beispiel 5

35 In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3500 g entsalztes Wasser und 1500 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgt Zugabe von 4,5 g Methylenbisacrylamid. Bei einer Temperatur von 2 °C werden die Initiatoren, bestehend aus 2,0 g 2,2'-Azobisami-40 dino-propandihydrochlorid, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, 4,4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser sowie 0,8 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 98 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert und durch Zugabe von 50 Gew.-%iger Natronlauge

auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Das Gel wird dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 - 850 µm abgesiebt. 600 g dieses getrockneten Hydrogels wird in einem Petterson & Kelly-Mischer mit einer Lösung bestehend aus 0,2 g 5 Ethylenglykoldiglycidylether, 0,6 g 3-Iod-2-propynylbutylcarbamat, 3,0 g Phenoxy-ethanol, 22,5 g i-Propanol und 22,5 g entsalztem Wasser besprüht und anschließend für 45 Minuten bei 120 °C ge-

tempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen

10

WO 00/76559

Tabelle 5: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Produktes wurde bestimmt (Tabelle 5).

15	Bakterien-	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	bzw. Pilz-			o bearraeir	23 beamach
	Stamm				
	Escherichia	2.9×10^6	9.8×10^{5}	< 10	< 10
	coli				
	Pseodomonas	3.2×10^6	2.5×10^6	< 10	< 10
20	aeruginosa				
	Staphylococ	1.5×10^6	7.5×10^5	< 10	< 10
	cus aureus				
	Candida	3.8×10^6	4.3×10^{6}	45	< 10
	albicans				

25 Beispiel 6

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 1 werden 14340 g entsalztes Wasser und 30 g Pentaerythritoltriallylether 30 als Copolymerisationsvernetzer vorgelegt, 5170 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Überschäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3 - 5 °C abkühlt. Bei einer Temperatur von 4 °C werden die Initiatoren, 6,0 g 35 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 60 g entsalztem Wasser, 12 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 450 g entsalztem Wasser, sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch ein-40 setzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85 °C ansteigt, ein Gel entsteht. Dieses wird anschließend in einen Kneter überführt, mit 18 g 3-Iod-2-propynylbutylcarbamat und 180 g Natriumtetraborat versetzt, homogen verknetet, zerkleinert, im Luftstrom bei 170 °C getrocknet, gemahlen und gesiebt. 1 45 kg dieses Produktes wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g Polyglycerinpolyglycidylether (Denacol EX-512 von

Nagase Chemicals Ltd.), 0,3 g Zitronensäure, 60 g entsalztes Was-

21

ser und 40 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 40 Minuten lang bei 150 °C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes, welches ein pH-Wert von 6,0 aufweist, wurde bestimmt (Tabelle 6).

5

Tabelle 6: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

	Bakterien-	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
10	bzw. Pilz-				
	Stamm				
	Escherichia	6.8×10^4	$6,5 \times 10^4$	< 10	< 10
	coli				
	Pseodomonas	2.5×10^4	1.3×10^4	< 10	< 10
	aeruginosa				
15	Staphylococ	4.5×10^4	$5,7 \times 10^4$	< 10	< 10
	cus aureus			•	
	Candida	8.9×10^4	7.9×10^4	$8,5 \times 10^{2}$	< 10
	albicans				

Vergleichsbeispiel 2

20

Es wird wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wird der Monomerlösung kein 3-Iod-2-propynylbutylcarbamat zugesetzt. Die mikrobizide Wirksamkeit des Produktes wurde bestimmt (Tabelle V2).

25 Tabelle V2: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

	Bakterien- bzw. Pilz- Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
30	Escherichia coli	4.3×10^5	$8,9 \times 10^{5}$	> 106	> 106
	Pseodomonas aeruginosa	4.5×10^5	> 106	> 106	> 106
35	Staphylococ cus aureus	4.5×10^5	> 106	> 106	> 10 ⁶
33	Candida albicans	2.5×10^5	7.2×10^5	> 10 ⁶	> 10 ⁶

Die nach Beispiel 4 bis 6 erhaltenen Hydrogele zeichnen sich im Gegensatz zu dem im Vergleichsbeispiel V2 erhaltenen Hydrogel 40 durch hervorragende mikrobizide Wirksamkeit aus und sind deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z. B. Baby- und Erwachsenenwindeln und dergleichen.

22

WO 00/76559 PCT/EP00/04578

Patentansprüche

1. Absorbierende Mischung, enthaltend

5

- (a) eine organische Iodverbindung und
- (b) ein hydrogel-formendes Polymer,
- wobei der Anteil der Iodverbindung 0,001 bis 5 Gew.-% des hydrogel-formenden Polymers beträgt.
 - 2. Absorbierende Mischung nach Anspruch 1, bestehend aus
- 15 (a) einer organischen Iodverbindung und
 - (b) einem hydrogel-formenden Polymer

und gegebenenfalls für Hydrogel üblichen Zusatzstoffen.

20

- 3. Absorbierende Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein vernetztes Polymer aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der
- Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und 0 40 Gew.-% bezogen auf sein Gesamtgewicht, keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren ist.
- 30 4. Absorbierende Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein vernetztes Polymer aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{12} -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen ist.

35

5. Absorbierende Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Iodverbindung 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat oder 4-Methylphenyldiiodmethylsulfon ist.

40

- 6. Verwendung von organischen Iodverbindungen in Inkontinenzartikeln.
- 7. Hydrogel-formendes Polymer, dessen Oberfläche mit 0,001 bis 5 Gew.-% organischer Iodverbindung bezogen auf das Polymer behandelt wurde.

23

8. Verwendung von absorbierenden Mischungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 in Inkontinenzartikeln.

9. Inkontinenzartikel umfassend

5

- (A) eine oberen flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- 10 (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
 - (C1) 30 100 Gew.-% einer absorbierenden Mischung gemäß den Ansprüchen 1 5
- 15 (C2) 0 70 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
 - (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) sich befindende Tissueschicht und
- 20 (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No PCT/EP 00/04578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61L15/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, MEDLINE, EMBASE, BIOSIS, WPI Data

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages EP 0 812 893 A (MEDICAL CONCEPTS DEV INC) 17 December 1997 (1997–12–17)	Relevant to claim No.
17 December 1997 (1997-12-17)	1-9
page 3, line 38 - line 52 page 4, line 28 - line 29	
US 5 648 083 A (DECKNER GEORGE ENDELL ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) column 3, line 29 - line 51 column 6, line 60 - line 63	1–9
EP 0 920 875 A (TSUBOUCHI KOZO ;JAPAN AS REPR BY DIR GENERAL 0 (JP)) 9 June 1999 (1999-06-09) page 3, line 14 - line 22	1-4,6-9
FR 2 747 310 A (INBRAND FRANCE) 17 October 1997 (1997-10-17) page 1, line 1 -page 2, line 6	1
	AL) 15 July 1997 (1997-07-15) column 3, line 29 - line 51 column 6, line 60 - line 63 EP 0 920 875 A (TSUBOUCHI KOZO ; JAPAN AS REPR BY DIR GENERAL 0 (JP)) 9 June 1999 (1999-06-09) page 3, line 14 - line 22 FR 2 747 310 A (INBRAND FRANCE) 17 October 1997 (1997-10-17)

Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August 2000	25/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Diederen, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna I Application No
PCT/EP 00/04578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0812893	A 17-12-1997	US 5829442 A AU 720106 B AU 2480797 A CA 2207641 A JP 10081855 A NZ 328073 A ZA 9705208 A	03-11-1998 25-05-2000 18-12-1997 12-12-1997 31-03-1998 30-08-1999 01-12-1998
US 5648083	A 15-07-1997	AU 703610 B AU 4767296 A CA 2212685 A EP 0808151 A JP 10513199 T WO 9624329 A ZA 9601067 A	25-03-1999 27-08-1996 15-08-1996 26-11-1997 15-12-1998 15-08-1996
EP 0920875	A 09-06-1999	CN 1229362 T WO 9857676 A JP 2990239 B JP 11070160 A	22-09-1999 23-12-1998 13-12-1999 16-03-1999
FR 2747310	A 17-10-1997	EP 1021213 A WO 9738738 A	26-07-2000 23-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna iles Aktenzeichen PCT/EP 00/04578

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61L15/46									
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK									
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE								
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol A61L	e)							
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov								
	or internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na ternal, PAJ, CHEM ABS Data, MEDLINE,								
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN								
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.						
Х	EP 0 812 893 A (MEDICAL CONCEPTS 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Seite 3, Zeile 38 - Zeile 52 Seite 4, Zeile 28 - Zeile 29	DEV INC)	1-9						
Х	US 5 648 083 A (DECKNER GEORGE EN AL) 15. Juli 1997 (1997-07-15) Spalte 3, Zeile 29 - Zeile 51 Spalte 6, Zeile 60 - Zeile 63	DELL ET	1-9						
Х	EP 0 920 875 A (TSUBOUCHI KOZO ;J REPR BY DIR GENERAL 0 (JP)) 9. Juni 1999 (1999-06-09) Seite 3, Zeile 14 - Zeile 22	1-4,6-9							
А	FR 2 747 310 A (INBRAND FRANCE) 17. Oktober 1997 (1997-10-17) Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile	6	1						
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen X Siehe Anhang Patentfamilie									
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit 			worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf ichtet werden rtung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet						
"O" Veröff eine I "P" Veröffe dem (Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamilie ist								
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts						
	lO. August 2000	25/08/2000							
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk									
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Diederen, J							

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 00/04578

lm Recherchenberic ingeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0812893	A	17-12-1997	US AU AU CA JP NZ ZA	5829442 A 720106 B 2480797 A 2207641 A 10081855 A 328073 A 9705208 A	03-11-1998 25-05-2000 18-12-1997 12-12-1997 31-03-1998 30-08-1999 01-12-1998
US 5648083	A	15-07-1997	AU AU CA EP JP WO ZA	703610 B 4767296 A 2212685 A 0808151 A 10513199 T 9624329 A 9601067 A	25-03-1999 27-08-1996 15-08-1996 26-11-1997 15-12-1998 15-08-1996 16-07-1996
EP 0920875	A	09-06-1999	CN WO JP JP	1229362 T 9857676 A 2990239 B 11070160 A	22-09-1999 23-12-1998 13-12-1999 16-03-1999
FR 2747310	Α	17-10-1997	EP WO	1021213 A 9738738 A	26-07-2000 23-10-1997